

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-91042

⑤ Int.Cl.⁴C 03 C 17/245
15/00
C 23 C 14/08

識別記号

庁内整理番号

A-8017-4G
8017-4G
7537-4K

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 防曇ガラス及びその製造方法

⑮ 特 願 昭59-211021

⑯ 出 願 昭59(1984)10月8日

⑰ 発 明 者 横 石 章 司 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑱ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

⑲ 代 理 人 弁理士 専 優 美 外1名

明 細 書

1 発明の名称

防曇ガラス及びその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ガラス表面上に所定の厚さで表面に微細な凹凸を有するシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜を形成したことを特徴とする防曇ガラス。
- (2) ガラス表面上に所定の厚さでシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜をスパッタリングにより形成し、次いで該薄膜の表面を弗化水素酸等の腐蝕剤を用いて所定条件で化学腐蝕することを特徴とする防曇ガラスの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は車輛用等に使用される防曇ガラス及びその製造方法に関するものである。

(従来技術)

雨天の際又は冬季などには、車輛用等に使用されるウインドガラス及びミラーガラス上に雨

滴が付着したり、乗車している人が放出する水分による水滴が形成されてウインドガラス及びミラーガラスが曇るため、それを通しての運転者の視認性が低下し運転の妨害となる場合がある。このようなウインドガラス及びミラーガラスの曇りを防ぐため、従来は例えば親水性の界面活性剤をスプレーでウインドガラス及びミラーガラス上に吹き付けたり、又は塗り込む方法が用いられていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記方法を用いた防曇処理品は耐久性に乏しく、その防曇効果が長時間持続しないという欠点がある。又、外に例えばセルロース系エステルからなる親水基を有する透明なプラスチックシートをウインドガラス及びミラーガラス上に貼る方法があるが、このようなシートは軟かいため耐擦傷性に劣り、車輛用のウインドガラス及びミラーガラスに用いることは困難である。

本発明は上記従来技術における問題点を解決

するためのものであり、その目的とするところは雨天や冬季にも曇り難く又実用上十分な耐久性を有する防曇ウインドガラス及びミラーガラス及びこれらの製造方法を提供することにある。(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明の防曇ウインドガラス及びミラーガラスは、ガラス表面上に所定の厚さで表面に微細な凹凸を有するシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜を形成したことを特徴とする。

本発明に用いるガラスは通常のウインドガラス及びミラーガラスを使用することができる。このガラス表面上に無機酸化物例えば上記シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)の外にアルミナ(Al_2O_3)、酸化インジウム(In_2O_3 ; Snドープ)等をスパッタリングにより薄膜状に形成する。好ましい膜厚は無機酸化物の種類により異なるが、例えばシリカを用いた場合は4000~6000Å程度とするとよい。膜厚が4000Å未満では薄膜が耐久性に乏しく、逆に6000Åを超えても効果は変わらない。スパッタリングは例えばア

ルゴンスパッタガス圧力が 7×10^{-3} Torr程度の場合にはガラス板温度を300℃以上、又、ガス圧力が 15×10^{-3} Torr程度の場合にはガラス板温度を150℃以上として行うのが好ましい。

スパッタリングによりガラス板上に形成される無機酸化物の薄膜は微細な結晶粒子よりなり、次いで該薄膜の表面を腐蝕剤例えば弗化水素酸単独又はこれに硝酸、硫酸等の酸化性の酸や塩類を加えた混酸腐蝕液を用いて化学腐蝕すると結晶粒界が他の部分よりもより腐蝕されやすいため優先的に腐蝕されて表面に微細な凹凸が形成される。腐蝕条件としては例えば常温で0.15重量%の弗化水素酸溶液を用いる場合には、この溶液中に30分程度浸漬するのが好ましい。

上記操作により透明な外観を有し且つ十分な耐久性を有する防曇ガラスが得られる。

(実施例)

以下の実施例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

実施例1：スパッタリングにおけるガラス板温度とアルゴンガス圧力との関係

ウインドガラス板を真空槽に入れ、 10^{-3} Torrまで減圧した後スパッタガスとしてアルゴンを圧力が各々 2×10^{-3} , 7×10^{-3} , 15×10^{-3} Torrとなるまで導入し、 SiO_2 をガラス板上に平均膜厚約5000Åでスパッタ成膜した。この際、ガラス板の温度は各々60°, 150°, 300℃と変化した。成膜後ガラス板を真空槽より取り出し、常温で0.15重量%の弗化水素酸水溶液に30分間浸漬し、成膜した面を腐蝕した。次いで腐蝕した面を蒸留水で洗浄後、ガラス板を60℃の温水中に所定時間浸漬し、引き上げた後更に蒸留水で洗浄して乾燥させた。

上記の各サンプルについて、第1図に示すように蒸留水と処理ガラスの SiO_2 成膜面との間の接触角を測定した。図中、1はガラス板、2は SiO_2 スパッタ膜、3は水滴、4は接触角を示す。又、結果を第1表に示す。

第1表：各種処理ガラス板と水との接触角(度)

アルゴンガス 圧力(Torr)	ガラス板温度(℃)		
	60	150	300
2×10^{-3}	39	28	25
7×10^{-3}	35	22	12
15×10^{-3}	30	16	8

第1表の結果より、 SiO_2 のスパッタ成膜中のガラス板温度が高い方が、又、成膜中のアルゴンガス圧力の高い方が腐蝕後の水滴との接触角が小さく、よく濡れることが判る。接触角16°以下のものは実質上滴状ではなく平らで、視認性については特に問題がない。

ちなみに、未処理のガラス板では接触角42°であり、又、腐蝕前の SiO_2 成膜済のガラス板では40°である。これらのガラス板では表面に付着した水滴が外観上は小さなレンズの働きをするため視認性が劣る。更にウインドガラスとして車輛に使用した場合、人体の発汗等による車室側の曇りについても、通常のガラス板では

白く曇るのに対し、接触角 16° 以下の本発明の処理ガラス板では濡れるのみで小液滴を形成しないため白く曇ることがない。

以上の本発明における防曇化の現象は次のように説明できる。

SiO_2 スパッタ膜 2 は第 2 図に示すように、通常基板のガラス板 1 の表面にほぼ垂直な柱状の構造を有する。上記構造を有する SiO_2 スパッタ膜 2 を所定条件で HF 溶液等の腐蝕剤で腐蝕すると第 3 図に示すように柱状結晶粒子の柱と柱との間の界面即ち粒界の腐蝕が優先して進行し、腐蝕前の表面 5 が腐蝕後の表面 6 へと変形して腐蝕表面に凹部を生ずる。この微細な凹部の形成により水によく濡れるようになると考えられる。すなわち、この現象はすりガラスが水によく濡れ、表面に水滴を生じないのと同じである。

又、スパッタ条件により接触角が異なるのは次の様に説明できる。

ガラス板の温度が上昇すると第 2 図に示す

厚さでスパッタ成膜し、弗化水素酸水溶液濃度及び浸漬時間を変えて腐蝕試験を行ない、水滴との接触角を測定するとともに ASTM-D1003-61 に規定されたヘーズメータを用いて曇価を調べた。曇価測定における測定点は 4 点とした。なお、通常のウインドガラスの曇価は 0.15~0.1 程度である。結果を第 2 表に示す。

第 2 表：各種腐蝕条件に於ける接触角（上段，度）と曇価（下段，%）

浸漬時間 濃度 (分) (重量%)	3	10	30	60
2	15~3 0.2~7	5~3 5~7	3 7~8	3 7~8
0.3	19 0.3	8 1.5~2.5	5~7 ~2	5~1 3~4
0.15	35 0.15~1	17 0.15~0.1	8 0.15~0.1	8 0.15~0.1
0.01	40 0.15~1	40 0.15~0.1	32 0.15~0.1	21 0.15~0.1

第 2 表より、2 重量% 弗化水素酸水溶液を用

SiO_2 スパッタ膜 2 の構造は、柱状結晶の太さ即ち結晶粒子の大きさが増し、腐蝕によって形成される凹凸が粗くなる。又、アルゴンガス圧力が高くなっても同様な現象が起る。

ガラス板温度が低く、又アルゴンガス圧力が低い場合には極めて微小の柱状結晶が生成し、腐蝕後 SiO_2 スパッタ膜 2 の表面に極めて微細な凹凸が形成されるため水濡れに対して効果を示さなくなると考えられる。

外観上効果を有すると判定されるのは接触角 16° 以下であり、このような状態を得るには本実施例における腐蝕条件のもとでは、アルゴンガス圧力 15×10^{-3} Torr のときはガラス板温度 150°C 以上、又、アルゴンガス圧力 7×10^{-3} Torr のときはガラス板温度 300°C 以上が SiO_2 スパッタ膜の成膜条件として好適である。

実施例 2：弗化水素酸濃度及び浸漬時間と接触角及び曇価との関係

アルゴンガス圧力 15×10^{-3} Torr、ガラス板温度 300°C でガラス板上に SiO_2 を 5000 \AA の

いた場合にはスパッタ膜の腐蝕が急速で、10 分後には目視で微かに曇ったことが判り、又腐蝕の程度にばらつきがある。又、30 分以上浸漬すると全面が一様に曇り、外観もすりガラス状になる。これに対し、0.3 重量% 弗化水素酸水溶液を用いた場合には、曇価はあまり高くないが、水を噴霧した場合局部的に水滴状となる等接触角の安定性がなく、処理面の均一性が無いと考えられる。弗化水素酸水溶液濃度 0.15 重量% では、浸漬時間がほぼ 30 分以降 60 分まで接触角は 8° 、曇価は 0.15~0.1% で安定する。又、仕上りも見掛け上極めて均一で、水滴を噴霧した場合も表面の濡れ状態は均一である。更に弗化水素酸水溶液濃度を 0.01 重量% まで低下させた場合、30 分未満の浸漬時間では概ね腐蝕が進行していないと考えられる。又、60 分浸漬しても所定の効果が得られず、生産性の点で劣る。

したがって、腐蝕条件としては、常温の 0.15 重量% 弗化水素酸水溶液を用いた場合、30 分

間没漬するのが特性及び生産性の点で好ましい。

又、腐蝕液としては非化水素酸の他に、これに硝酸、硫酸等の酸化性の酸又は塩を加えた混酸腐蝕液も用いることができることはいりまでもない。

実施例3：種々の無機酸化物を用いた防曇ウインドガラスの製造

SiO_2 の代りに TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 (Sn ドープ) を用いて、実施例1及び実施例2と同様の実験を行った結果、 SiO_2 の場合とほぼ同等に濡れ性の向上した防曇ウインドガラスが得られた。

実施例4： SiO_2 スパッタ膜の膜厚と曇価との関係

実施例1と同様の方法で SiO_2 の膜厚を変化させて防曇ウインドガラスを製造し、JISR3212に従ってテーパー摩耗試験を行った。腐蝕前及び腐蝕後の膜厚と曇価との関係を第4図に示す。図から明らかなように、腐蝕前には曇価は規格の+2以下であるが、膜厚4000Å未満のもの

又、本発明の防曇ガラスの製造方法は、ガラス表面上にスパッタリングにより無機酸化物の薄膜を形成するため、簡便迅速であり且つ無機酸化物の種々の組合せが可能であるとともに条件を選択することにより薄膜の性状を容易に変化させることができる。更に、次いで薄膜表面を化学腐蝕することにより凹凸を形成するため、腐蝕剤として種々の酸やこれらと塩類などを組合せて用いることができ、腐蝕条件も選択できるため、所望の特性を有する防曇ガラスを容易に得ることができる。

本発明は雨天や冬季にも曇り難く実用上十分な耐久性を有する防曇ガラスを提供するものであるため、車柄に本発明品を用いた場合は運転時の視認性を向上させ安全性を高めるとともに車柄の商品価値を高めるものとなる。又、他の各種分野においても常に良好な視野を確保したい場合などに広く使用できるものであり、特殊ガラス素材としての種々の効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

のは3~5%の曇価を示し、耐キズ付性に劣ることがわかる。又、反対にあまり膜厚が厚くても効果は変わらない。したがって SiO_2 の膜厚としては4000~6000Å程度が好ましい。

(発明の効果)

上述のように、本発明の防曇ガラスはガラス表面上に所定の厚さの無機酸化物の結晶粒子の集合体よりなる薄膜を有し且つ該薄膜が表面に微細な凹凸を有するものであるため、水濡れ性に優れ車柄用ウインドガラス及びミラーガラスとして好適なものとなった。すなわち、本発明の防曇ガラス表面に水を噴霧しても水滴を生ぜず未処理のガラスに比べて視認性の著しい向上が認められた。

更に、ガラス表面に防曇剤の被膜を形成したり、親水性プラスチックシートを貼付した従来品に比べて、本発明品はガラス表面に硬い無機酸化物の薄膜を形成したものであるため耐久性に優れ例えばワイパー使用3000時間後に於ても防曇効果が持続する。

第1図は SiO_2 スパッタ膜とその表面に付着した水滴との接触角を示す断面図、

第2図はガラス板の表面上に形成された SiO_2 スパッタ膜の構造を示す図、

第3図は SiO_2 スパッタ膜の化学腐蝕前後の表面の形状変化を示す図、

第4図は化学腐蝕前後における SiO_2 スパッタ膜の膜厚と曇価との関係を示す図である。

図中、

- | | |
|-------------|---------------------------|
| 1 -- ガラス板 | 2 -- SiO_2 スパッタ膜 |
| 3 -- 水滴 | 4 -- 接触角 |
| 5 -- 腐蝕前の表面 | 6 -- 腐蝕後の表面 |

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 井理士

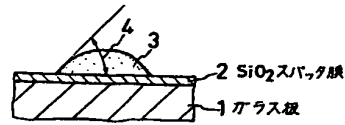
専

優 美

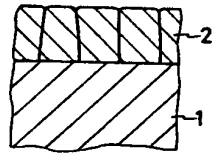
(氏 名)



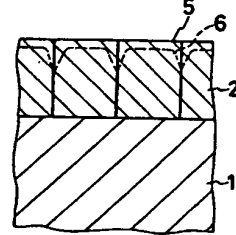
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

